

Субпроцессы при азотировании в тлеющем разряде

© И.М. Пастух

Хмельницкий национальный университет,
28016 Хмельницкий, Украина
e-mail: pastim@mail.ru

(Поступило в Редакцию 3 октября 2013 г.)

Проведен анализ азотирования в тлеющем разряде на уровне его составляющих, предложена принципиально новая в сравнении с классическими схема процесса с учетом наиболее весомых субпроцессов.

Введение

Классика теории процесса [1–5] выделяет при азотировании в тлеющем разряде (АТР) только три основные составляющие, как конкурирующие между собой, так и взаимодополняющие друг друга: образование на поверхности нитридов, диффузия азота в поверхностном слое, распыление поверхности. Образование нитридов иллюстрируется схемой, ставшей уже классической, в основе которой постепенное последовательное присоединение к молекуле нитрида железа атомов железа с дальнейшим высвобождением атомов азота, которые затем диффундируют в поверхностный слой [4]. Исходный момент этой фазы — образование первичной молекулы нитрида — бескомпромиссно отрицается, причем, как будет показано ниже, справедливо по крайней мере в варианте упомянутой выше схемы в [5]. Взамен предлагается „гипотетическая“ модель, первичная роль в которой отводится атомарному азоту, а также адсорбционному слою на поверхности. Вполне вероятно, что эти модели отображают части одного более сложного процесса, причем приоритет каждой из них зависит от конкретных условий обработки. На подобных подходах (условно обозначим моделями макропроцессов) разработаны методы укрупненного прогнозирования результатов модификации поверхности АТР, в том числе на основе уравнений диффузии, термодинамические [6] или путем анализа базы данных и тому подобное. Общим их недостатком является предельное упрощение модели процесса, в которой невозможно учитывать отдельные составляющие, оказывающие образующее влияние практически на все макропроцессы. Более тонкий механизм модификации металлической поверхности с помощью АТР раскрывается на уровне субпроцессов, благодаря собственно которым и формируются отмеченные выше основные составляющие общего процесса.

Основные положения

Конечным результатом взаимодействия металлической поверхности с потоком заряженных и нейтральных частиц, бомбардирующих ее, являются структурные и фазовые превращения, изменяющие в той или иной мере, как функциональные свойства объекта модификации, так и те его характеристики, которые не имеют

значения непосредственно для эксплуатации (например, внешний вид, фактура поверхности и тому подобное). В вакуумно-диффузионных газоразрядных технологиях (ВДГРТ) модификации поверхности металла, к которым относится АТР, падающий на поверхность поток (ПП) в общем случае состоит из диффузантов — веществ, которые могут вступать в химическое и физическое взаимодействие с атомами поверхности, диффундировать в глубину слоя, изменяя при этом свойства собственно поверхности, а также корректоров — элементов газовой среды, не влияющих непосредственно на конечные свойства поверхности, прежде всего потому, что они химически нейтральны по отношению к атомам поверхности, но изменяют (корректируют) ход основного процесса обработки деталей, причем обе из названных разновидностей частиц могут нести заряд или быть электрически нейтральными [7].

В общем случае при реализации АТР возможны следующие субпроцессы:

- адсорбция частиц газа на поверхности и десорбция их в результате, как теплового влияния, так и бомбардировки частицами ПП,
- передача энергии от частиц ПП частицам поверхности с нагреванием ее до рабочей температуры процесса, влияющей помимо всего прочего на термоэлектронную эмиссию,
- стимулирование ионно-электронной и ударно-электронной (от нейтральных частиц ПП [8]) эмиссий,
- распыление атомов и фрагментов поверхности с последующим осаждением их под воздействием направленного движения частиц ПП на поверхностях обрабатываемых деталей, оборудования или удаление из разрядной камеры,
- столкновение атомарных ионов диффузантов с атомами поверхности или атомами, входящими в распыленные фрагменты поверхности, и последующее образование диффундидов (соединений диффузанта с элементами поверхности, для АТР-нитридов),
- столкновение молекулярных ионов с поверхностью и в зависимости от энергетического уровня — возможными их рекомбинацией или диссоциативной рекомбинацией, образованием атомарных диффузантов и на их основе созданием диффундидов,
- ударная диссоциация или ионизация молекулярных частиц, адсорбируемых поверхностью, с последующей

диссоциативной рекомбинацией, образованием атомарных диффузантов и на их основе созданием диффундидов,

- химическое превращение диффундидов с высвобождением атомарных компонентов диффузанта,

- диффузия атомарных частиц и диффундидов в глубину поверхности,

- упругие столкновения заряженных частиц падающего потока с поверхностью и отражение их в газовую среду, вторичная бомбардировка поверхности с возможностью перечисленных выше процессов, характерных для частиц определенного вида,

- ударная имплантация частиц газовой среды и проникновение их и частиц компонентов поверхности под действием ПП в глубину слоя,

- резонансная перезарядка на металле с диссоциативной рекомбинацией молекулярного иона диффузанта и созданием диффундидов. В этой работе введены термины „диффузант“, „диффундид“, так как в общем случае модификация поверхности металлов в тлеющем разряде может быть не только азотированием, но и цементацией, борированием, комбинированными процессами.

Известно, что при адсорбции газов на поверхности образуется их монослой. Заполнение поверхности, т.е. мера цельности монослоя, при малых значениях давления пропорциональна парциальному давлению адсорбата в газовой среде. Скорость адсорбции зависит от показателя цельности монослоя, т.е. при приближении к состоянию сплошного заполнения поверхности адсорбционным слоем она постепенно уменьшается к нулю и, наоборот, в противоположном направлении растет скорость десорбционных явлений. В качестве ключевого положения вероятности любого из процессов в окрестностях поверхности принят тезис об энергетической целесообразности, согласно которому в первую очередь реализуется тот из нескольких возможных, который в данных конкретных условиях энергетически наиболее целесообразен. Расчеты показывают, что для молекулярного азота при температуре $T = 293^\circ \text{K}$ и давлении $p = 10^2 \text{ Pa}$ скорость формирования монослоя около $V_{ads} = 3.88 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, если же учесть, что полностью сформированный монослой в этом случае включает $10^{15} - 2 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$, то при коэффициенте прилипания, равном единице, время формирования монослоя по порядку величин составит $3 \cdot 10^{-6} \text{ s}$. Из аналогичных расчетов следует, что увеличение периода занятия адсорбатом места в монослое идет в такой последовательности компонентов, чаще всего используемых в реальных процессах АТР: H_2 , N_2 , Ar , H , N . Эта последовательность увеличения времени занятия адсорбатом места в монослое указывает на то, что из азотно-аргоновых газовых сред в первую очередь на поверхности адсорбируются молекулярный азот и атомарный азот. По порядку величин период заполнения мест при давлении 80 Pa и температуре 560°C для молекулярного и атомарного азота находится в пределах $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, период бомбардировки одного места в монослое при средней

типичной для реального АТР плотности тока разряда $j = 15 \text{ A/m}^2$ соответственно составляет $0.076 - 0.304 \text{ s}$. Приведенные данные свидетельствуют о высокой вероятности гарантии цельности адсорбционного монослоя даже с учетом того, что с ростом температуры поверхности активизируется десорбция. Для большинства газов зависимость константы скорости десорбции от температуры поверхности имеет несколько четких пиковых экстремумов, причем типичные температуры технологических процессов модификации металлических поверхностей с АТР лежат в промежутке между двумя пиками. Поэтому важно также обеспечить такой режим выхода на рабочую температуру, чтобы как можно скорее проходить температурные зоны пиков десорбции. В этом случае вполне допустимо считать, что адсорбционные процессы превалируют над десорбционными, равновесие между ними устанавливается в реальных условиях в пользу адсорбции, т.е. на поверхности всегда должен быть адсорбционный монослой частиц газа большей или меньшей плотности. Верхний предел для физической адсорбции составляет всего 0.6 eV , что предопределяет гарантированное распыление физически адсорбируемых частиц газа в случае столкновения практически с любой частицей ПП при АТР. Энергия хемосорбции, как правило, находится в пределах $1 - 8 \text{ eV}$ [9]. Когда молекула попадает на поверхность, последующая ее судьба реализуется по одному из сценариев: молекула может быть отражена опять в газовую среду, остаться на ней, проникнуть в глубину поверхностного слоя, распасться на атомы, вступить в химическое взаимодействие с атомами металла. Каждый из этих сценариев имеет определенную вероятность в зависимости в первую очередь от энергии молекулы, химической активности атомов, кристаллической структуры металлической поверхности, ее состава. При относительно малых кинетических энергиях ионов, которые бомбардируют поверхность (не больше нескольких десятков электрон-вольт, что отвечает реальным процессам АТР), характер их взаимодействия с поверхностью определяется переносом зарядов, необходимых для нейтрализации иона. В упрощенном варианте, когда ион рассеивается после столкновения с поверхностью, энергетический поток в целом направлен внутрь твердого тела.

Отдельные атомы или фрагменты поверхности, покидающие ее в результате диссипации энергии иона, в большинстве случаев происходят из первых двух слоев. Результатом удара падающего на поверхность иона является каскад столкновений. Процесс не только приводит к последовательному снятию слоев, но и сопровождается существенным разрушением поверхности, в том числе предопределяет смещение атомов, изменение морфологии, когда разрушаются более глубоко расположенные слои при сохранении хоть бы частично предыдущих. Распыленные частицы имеют относительно небольшую энергию (максимум распределения меньше 10 eV [9]), однако и этой энергии во многих случаях достаточно для реакции образования диффундидов даже без учета энергии второй частицы — соучастницы столкновения. Кроме того, для мишени из легких металлов в

случае бомбардировки их под большими относительно направления вектора поля углами (почти параллельно поверхности) возможно выбивание из поверхности отдельных атомов с относительно высокими энергиями. В расчетах коэффициента распыления энергия связи на поверхности, как правило, принимается равной энергии сублимации. Решающий вклад в распыление вносит первое столкновение частиц падающего потока с атомом поверхности, так как в этом случае наиболее вероятно передача значительной доли энергии частицы.

Стабильная молекула может образовываться при столкновении двух атомов только в том случае, когда некоторая часть энергии, равной суммарной кинетической энергии атомов, будет отведена в ходе столкновения с третьей частицей. Вероятность трехчастичных столкновений в разреженной газовой среде практически равняется нулю, но приведенное выше условие может выполняться в случае, когда столкновение первичных компонентов впоследствии образующих молекулу проходит на поверхности или в кластере. Роль последнего могут играть фрагменты (не отдельные атомы) поверхности, распыленные в результате бомбардировки поверхности падающим потоком. При этом, как было показано раньше, значение энергетических уровней частиц, входящих в ПП, могут быть порядка сотни электрон-вольт, что значительно превышает суммарную энергию связи нескольких атомов и делает возможным распыление не только отдельных атомов поверхности, но и их совокупности, т.е. фрагментов. При этом поверхностный атом получает скорость, одна из составляющих которой направлена в глубину поверхности, а это вызывает каскад столкновений, приводящих к появлению фрагментов, которые покидают поверхность, причем это могут быть как отдельные атомы, так и их совокупность. Факт передачи распыленным частицам поверхности значительной энергии подтверждается тем, что они, как показали наши исследования АТР-приспособлений, включающих стальные и титановые детали, могут пролетать от поверхности в разреженной газовой среде значительные расстояния (порядка 40 мм).

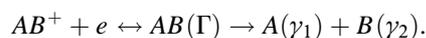
Чем интенсивнее идет процесс распыления металла поверхности, который может принимать участие в образовании молекулы диффундида, тем больше вероятность реализации модели, где первичным считается образование одноатомных нитридов с последующим постепенным превращением их на поверхности и высвобождением атомарного азота, диффундирующего в глубину поверхности [1–4,9,10], хотя даже физическая возможность подобных процессов отрицается в [5]. Если же отмеченное выше условие не будет выполнено, то молекула, возникшая в результате столкновения двух исходных компонентов реакции образования диффундида, будет иметь избыточную энергию, достаточную для разрыва связей, и уже после первого колебания (по порядку величин — 10^{-15} s) распадется. Стабилизация молекулы за счет излучения избыточной энергии при АТР практически невероятна. В большинстве химических реакций энергия активации по порядку величин

такая, что при реальных энергетических уровнях частиц ПП для АТР реакция образования диффундида вполне возможна. В пользу тезиса о позитивной для реакции образования диффундида роли поверхности или распыленных ее фрагментов как фактора возможности реализации схемы трехчастичного столкновения говорит сопоставление времени состояния возбужденного атома или молекулы (10^{-8} s) и промежутка соударения частиц (10^{-12} s), т.е. после столкновения с первым атомом поверхности или ее фрагментом, последующего смещения его вплоть до удара с соседним атомом суммарная кинетическая энергия комплекса может быть передана третьей частице, стабилизирующей новообразованную молекулу диффундида.

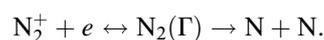
Нейтрализация ионов на металле является сугубо поверхностным процессом в отличие от процессов, которые имеют место в глубине металла. Особенно в значительной мере увеличивается вероятность нейтрализации иона, если он находится относительно продолжительное время на коротком расстоянии от поверхности, например, при многократном рассеивании, что характерно для ионов, бомбардирующих поверхность под большим углом (направление движения ближе к параллельному поверхности). При проникновении иона под верхний атомарный слой поверхности его нейтрализация будет еще более вероятной.

Приведенный выше анализ в первую очередь приводит к выводу о сложности и неоднозначности процесса взаимодействия падающего потока с поверхностью, потому упомянутые выше теоретические модели касательно АТР следует рассматривать как частные упрощенные случаи более общей модели.

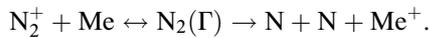
Диссоциативную рекомбинацию молекулярных ионов азота следует считать одним из ключевых моментов генерации атомарного азота с дальнейшим образованием нитридов или диффузии атомов азота в глубину поверхности. Молекулярный ион при столкновении с поверхностью захватывает электрон или из среды свободных электронов или от частицы поверхности и нейтрализуется. Причиной диссоциативной рекомбинации является то, что молекулярный ион после захвата электрона превращается в неустойчивую молекулу по схеме



Конкретно относительно молекулярного иона азота причиной неустойчивого состояния рекомбинированной молекулы является относительно высокий энергетический уровень молекулярного иона азота (приблизительно 24 eV при энергии диссоциации молекулярного иона азота 8.73 eV). После рекомбинации молекулярного иона азота в результате ударного столкновения с электроном энергия нейтральной молекулы более чем в 2 раза превышает сумму энергетических состояний двух атомов азота, поэтому рекомбинация молекулярного иона азота всегда проходит по диссоциативной схеме [11]



Еще один из вариантов ситуации, при которой создаются условия для диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов, заключается в возможности ионизации атома металла в результате столкновения с молекулярным ионом азота



Он достаточно вероятен, если учесть относительно небольшие потенциалы ионизации наиболее распространенных компонентов сплавов (Fe — 7.89 eV, C — 11.26 eV, Cr — 6.77 eV, Ni — 7.64 eV, Mo — 7.1 eV, что существенно меньше, чем для азота — 14.53 eV или аргона 15.76 eV). Иной вариант ситуации, тоже могущей привести к реакции образования нитрида, предусматривает адсорбцию атома азота, возникшего в результате рекомбинации, на поверхности, последующую передачу ему энергии в результате удара частицами ПП, следовательно по схеме, какая аналогична тройной, столкновения с частицами матрицы и как результат — образование нитрида.

Очевидно, что предпосылкой возникновения реакции образования диффундидов будет отбор только той части ПП, которая, во-первых, может быть компонентом будущих диффундидов, во-вторых, может передать контр-частице энергию, ограниченную величинами: с минимальной стороны энергией образования соответствующего диффундида, с максимальной — энергией, при которой контр-частица покидает поверхность (распыляется, как правило, это энергия сублимации). Кроме того, если частица ПП является молекулой и для образования диффундида она предварительно должна диссоциировать, то минимальный энергетический предел должен включать также энергию диссоциации молекулы.

Роль отдельных компонентов ПП (сценарии их возможного поведения при достижении поверхности) отображена ниже. Не рассматриваются, ровно, как и в общей постановке задачи, отрицательные и многозарядные ионы по той причине, что для получения отрицательных ионов необходимы в газовой среде активные компоненты, способные к прилипанию, например, кислород, но его присутствие в камере при АТР принципиально недопустимо. Для образования многозарядных ионов необходимы или столкновения с энергией, достаточной для выбивания сразу двух электронов (порядка нескольких килоэлектрон-вольт, а такие энергетические уровни не характерны для реальных процессов АТР), или тройные столкновения с электронами. С учетом низкого коэффициента ионизации для АТР (по порядку величин 10^{-6} – 10^{-8}) эти процессы также практически невероятны.

Анализ возможных сценариев поведения частиц ПП сводится к следующему.

Молекулярные ионы диффузанта D_2^+ — бомбардировка адсорбционного слоя с нагреванием поверхности, рекомбинация или резонансная перезарядка на атомах металла, диссоциация, дальше в зависимости от уровня энергии: адсорбция поверхностью, распыление, десорбция или диффузия в глубину поверхности, в том числе

ударная, образования диффундидов, их диффузия, формирование зоны диффундидов.

Атомарные ионы диффузанта D^+ — аналогично молекулярным ионам, исключая диссоциацию.

Молекулярные и атомарные ионы корректора — бомбардировка поверхности, рекомбинация или резонансная перезарядка на атомах металла, дальше в зависимости от уровня энергии: адсорбция поверхностью, распыление, десорбция, диффузия или имплантация в глубину поверхности, в том числе ударная, передача энергии частицам адсорбционного слоя или металла с нагревом поверхности.

Нейтральные компоненты — дополнительно к сценарию поведения ионов корректора — диссоциация молекул; для вновь созданных атомов диффузанта и его атомарных нейтралов — возможность образования диффундидов.

Роль последних двух видов компонентов ПП с точки зрения содействия образованию диффундидов маловероятна, поскольку при этом необходимо последовательное благоприятное совпадение нескольких событий: достаточный энергетический уровень частиц, бомбардирующих поверхность, ограниченный тем не менее по верхнему пределу энергией сублимации контр-частиц, встреча с конкретным видом частиц, которая — тоже событие случайное, столкновение с определенным нужным типом контр-частиц при определенном прицельном параметре, обеспечивающим передачу необходимой энергии, реализация модели трехчастичного столкновения с энергетическими параметрами в пределах, допустимых для образования диффундидов. Очевидно, что общая вероятность этой цепочки последовательных взаимозависимых событий практически равняется нулю.

Общая схема поверхностных процессов, имеющих место в вакуумно-диффузионной модификации металлической поверхности в тлеющем разряде, показана на рисунке, причем при составлении схемы использованы условные обозначения, приведенные в таблице.

Принятая на схеме система расположения главных компонентов комплекса модификации металлической поверхности — поверхности и падающего потока отображает их взаимосвязь. Действительно, именно на поверхности под воздействием падающего потока начинается электронный поток, который, в свою очередь, ионизируя газовую среду, вызывает в нем, кроме того, рекомбинацию и диссоциацию, формирующих в совокупности с резонансной перезарядкой падающий поток с определенным энергетическим спектром.

1 — бомбардировка поверхности частицами падающего потока, 2 — ионно-электронная и ударно-электронная эмиссии, 3 — термоэлектронная эмиссия, 4 — передача энергии от частиц падающего потока поверхности и ее нагревание, 5 — ступенчатая ионизация частиц газовой среды, 6 — формирование ионной составляющей падающего потока, 7 — столкновения атомов диффузанта с распыленными фрагментами поверхности, образование молекул диффундидов, осаждение диффундидов на металлическую поверхность под направленным действием

Условные обозначения на схеме поверхностных процессов при АТР

	Поток частиц, бомбардирующий поверхность	$+$	Компонент в ионизированном состоянии
	Любой компонент газовой среды в нейтральном состоянии	M D	Молекула металл–диффузант
	Любая молекула газа в нейтральном состоянии	D	Молекула или атом диффузанга
	Электрон		Все возможные процессы
	Атом газа		Атом металла поверхности

падающего потока, 8 — рекомбинация атомарных ионов диффузанга приповерхностными электронами, осаждение атомов диффузанга на поверхность, столкновение их с атомами металла, образования диффундидов, 9 — осаждение распыленных фрагментов и отдельных атомов металла на металлическую поверхность под направленным воздействием падающего потока, 10 — распыление в результате бомбардировки падающим потоком поверхности на отдельные атомы и фрагменты (группы

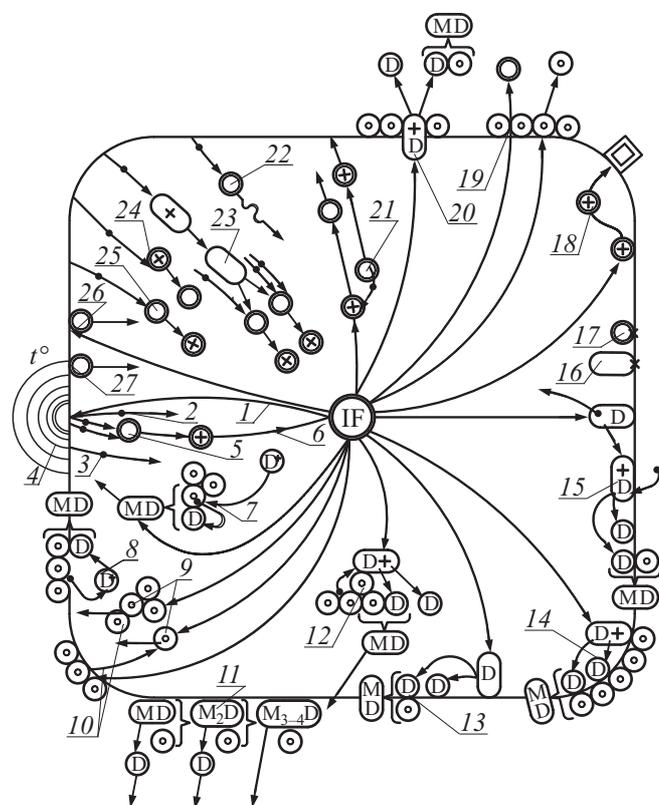


Схема главных субпроцессов при вакуумно-диффузионной модификации металлических поверхностей в тлеющем разряде.

атомов), 11 — последовательное превращение диффундидов с выделением свободных атомов диффузанга и их диффузией в глубину поверхности в результате наличия градиента концентрации и ударного действия падающего потока, 12 — столкновения молекул диффузанга с распыленными фрагментами поверхности, диссоциативная рекомбинация молекул, образование молекул диффундидов, осаждение их на металлическую поверхность под действием падающего потока, 13 — диссоциация молекул диффузанга в результате удара о поверхность, образование атомами диффузанга вместе с атомами поверхности диффундидов на поверхности, 14 — рекомбинация молекулярных ионов диффузанга при столкновении с поверхностью, диссоциация молекул на атомы, образование атомами диффузанга и металла молекул диффундидов, 15 — ионизация молекулы диффузанга, которая находится в адсорбционном монослое, в результате удара частицами падающего потока, рекомбинация иона поверхностным электроном, диссоциация молекул на атомы, образование атомами диффузанга и металла молекул диффундидов, 16 — адсорбция молекул поверхностью, 17 — адсорбция атомов поверхностью, 18 — упругое отражение частиц падающего потока поверхностью, вторичная бомбардировка со всеми энергетически возможными последующими процессами, 19 — ударная имплантация частиц газа и поверхностных атомов в глубину поверхности, 20 — резонансная перезарядка между молекулами диффузанга и атомами металла с последующей диссоциативной рекомбинацией, диффузия атомов диффузанга в глубину поверхности, образования диффундидов, 21 — резонансная перезарядка между ионами и частицами газовой среды, формирование нейтральной составляющей падающего потока, 22 — возбуждение и гашение частиц газовой среды с излучением фотонов, 23 — рекомбинация молекулярных ионов с диссоциацией молекулы, возможной ступенчатой или ударной ионизацией атомов, 24 — рекомбинация ионов, 25 — ионизация частиц газовой среды, 26 — десорбция под ударным воздействием падающего потока, 27 — тепловая десорбция.

Заключение

1. Проведенный анализ обосновывает предложенную принципиально новую развернутую схему главных субпроцессов, характерных для азотирования в тлеющем разряде.

2. Известные классические модели АТР (модели макропроцессов) следует рассматривать как отдельные части общего процесса модификации.

3. Развернутая схема субпроцессов представляется основой возможной разработки аналитических критериев модификации поверхности металлов с применением АТР.

4. Аналитические критерии, которые отображали бы приоритетность и результативность субпроцессов, должны базироваться на энергетических подходах, так как энергетический фактор является определяющим практически для всех из них.

Список литературы

- [1] *Kolbel J.* // Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen. 1965. N 1555. P. 1–19.
- [2] *Keller K.* // Tech. Rundschau. 1971. Bd. 63. N 37. P. 33–39.
- [3] *Edenhofer B.* // Harterei-Technische Mitteilungen. 1974. Bd. 29. N 2. P. 105–112.
- [4] *Лахтин Ю.М., Коган Я.Д.* Азотирование стали. М.: Машиностроение. 1985. 256 с.
- [5] Ионная химико-термическая обработка сплавов / Под ред. Б.Н. Арзамасова, А.Г. Братухина, Ю.С. Елисеева, Т.А. Панайоти. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. 400 с.
- [6] *Крукович М.Г.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 2004. N 1. С. 24–31.
- [7] *Пастух И.М.* // ЖТФ. 2013. Т. 58. Вып. 8. С. 1228–1230.
- [8] *Бронштейн И.М., Фрайман Б.С.* Вторичная электронная эмиссия. М.: Наука, 1969. 408 с.
- [9] *Вудраф Д., Делчар Т.* Современные методы исследования поверхности: Пер. с англ. / Под ред. В.И. Рахновского. М.: Мир, 1989. 564 с.
- [10] *Лахтин Ю.М., Крымский Ю.Н.* // Защитные покрытия на металлах. Киев: Наукова думка, 1968. Вып. 2. С. 225–229.
- [11] *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука. 1987. 592 с.